

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月 9日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-233558

[ST.10/C]:

[JP2002-233558]

出 願 人

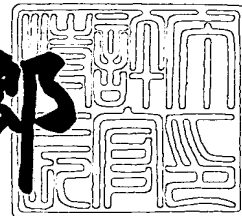
Applicant(s):

株式会社半導体エネルギー研究所

2003年 5月27日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3040252

【書類名】 特許願

【整理番号】 P006551

【提出日】 平成14年 8月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

    【住所又は居所】 福岡県春日市紅葉ヶ丘東8丁目66番

    【氏名】 筒井 哲夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000153878

    【氏名又は名称】 株式会社半導体エネルギー研究所

    【代表者】 山崎 舜平

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 002543

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセント素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の電極と第 2 の電極との間に、電圧を印加することで発光を呈する有機化合物を含む電界発光層を設けた有機エレクトロルミネッセント素子において、前記電界発光層中に導電性微粒子が分散されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記第 1 の電極と前記電界発光層との間、および前記第 2 の電極と前記電界発光層との間に、それぞれ絶縁層を設けたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 3】

交流バイアスにより動作することを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセント素子

【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記電界発光層は、バイポーラ性であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記電界発光層は、電子輸送性の有機化合物とホール輸送性の有機化合物とが混合されたバイポーラ性混合層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記電界発光層は、 $\pi$  共役系ないしは  $\sigma$  共役系を有し、かつバイポーラ性である高分子化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 7】

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記導電性微粒子は、導電率が  $10^{-10}$  S/m 以上の材料を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 8】

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記導電性微粒子は、平均径が 2 nm 以上 50 nm 以下であって、かつ金属微粒子であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記金属微粒子は、金または銀または白金を組成として有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 10】

請求項 8 または請求項 9 に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記金属微粒子は、有機化合物で被覆されてなる微粒子であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 11】

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記導電性微粒子は、平均径が 2 nm 以上 50 nm 以下であって、かつ無機半導体微粒子であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記無機半導体微粒子は、硫化カドウム、または硫化セレン、または酸化亜鉛、または硫化亜鉛、またはヨウ化銅、またはインジウム錫酸化物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 13】

請求項 11 または請求項 12 に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記無機半導体微粒子は、有機化合物で被覆されてなる微粒子であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 1 4】

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記導電性微粒子は、カーボン微粒子、または界面活性剤で表面処理されたカーボン微粒子、またはカーボンナノチューブ、またはフラーレンであることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電界を加えると発光が得られる有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセント素子に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

有機化合物は無機化合物に比べて、材料系が多様であり、適した分子設計により様々な機能を有する材料を合成できる可能性がある。また、膜等の形成物が柔軟性に富み、さらには高分子化することにより加工性にも優れるという特長もある。これらの利点から、近年、機能性有機材料を用いたフォトニクスやエレクトロニクスに注目が集まっている。

【0 0 0 3】

有機材料の光物性を利用したフォトニクスは、現在の工業技術において既に重要な役割を果たしている。例えば、フォトレジストなどの感光材料は、半導体の微細加工に用いられるフォトリソグラフィ技術にとって欠かせない材料である。加えて、有機化合物自体、光の吸収およびそれに伴う発光（蛍光や燐光）という性質を有しているため、レーザー色素等の発光材料としての用途も大きい。

【0 0 0 4】

一方、有機化合物はそれ自身キャリアを持たない材料であるため、本質的には優れた絶縁性を有する。従って、有機材料の電気物性を利用したエレクトロニクスに関しては、旧来は絶縁体としての機能を利用することが主であり、絶縁材料、保護材料、被覆材料として使用されてきた。

【0 0 0 5】

しかしながら、本質的には絶縁体である有機材料に大量の電流を流す手段は存在し、エレクトロニクスの分野でも実用されつつある。この手段は、大きく分けると二通りに分けられる。

## 【0006】

そのうちの一つは、導電性高分子に代表されるように、 $\pi$ 共役系有機化合物にアクセプタ（電子受容体）またはドナー（電子供与体）をドーピングすることにより、その $\pi$ 共役系有機化合物にキャリアを持たせる手段である（文献1：Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang, and Alan J. Heeger, "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene,  $(CH)_x$ ", Chem. Comm., 1977, 16, 578-580)。ドーピングを増やすことによってキャリアはある程度の領域まで増加していくため、暗導電率もそれに伴い上昇し、多くの電流が流れるようになる。

## 【0007】

このように、アクセプタまたはドナーをドーピングすることによって暗導電率を向上させ、有機材料に電流を流す手段は、一部では既にエレクトロニクスの分野で応用されている。例えば、ポリアニリンやポリアセンを用いた充電可能な二次電池や、ポリピロールを用いた電界コンデンサなどがある。

## 【0008】

有機材料に大量の電流を流すもう一つの手段は、空間電荷制限電流（SCLC；Space Charge Limited Current）を利用する手段である。SCLCとは、外部から空間電荷を注入して移動させることにより流れる電流であり、その電流密度はチャイルド則、すなわち下記式（1）で表される。Jは電流密度、 $\epsilon$ は比誘電率、 $\epsilon_0$ は真空誘電率、 $\mu$ はキャリア移動度、Vは電圧、dはVが印加される間隔である。

## 【0009】

【数1】

$$J = 9 / 8 \cdot \epsilon \epsilon_0 \mu \cdot V^2 / d^3 \quad (1)$$

【 0 0 1 0 】

なお、上記式（１）で表される SCLC は、SCLC が流れる際のキャリアのトラップを一切仮定しない式である。キャリアのトラップによって制限される電流は TCLC (Trap Charge Limited Current) と呼ばれ、電圧のべき乗に比例するが、これらはどちらもバルク律速の電流であるので以下では同様の扱いとする。

【 0 0 1 1 】

ここで、対比のために、オーム則に従うオーム電流が流れる際の電流密度を表す式を、下記式（２）に示す。 $\sigma$  は導電率、 $E$  は電界強度である。

【 0 0 1 2 】

【数 2】

$$J = \sigma E = \sigma \cdot V / d \quad (2)$$

【 0 0 1 3 】

式（２）中の導電率  $\sigma$  は、 $\sigma = n e \mu$  ( $n$  はキャリア密度、 $e$  は電荷) で表されるため、キャリア密度が流れる電流量の支配因子に含まれる。したがって、ある程度のキャリア移動度を持つ有機材料に対し、先に述べたようなドーピングによるキャリア密度の増大を図らない限り、通常キャリアがほとんど存在しない有機材料にはオーム電流は流れない。

【 0 0 1 4 】

ところが、式（１）を見てわかるとおり、SCLC を決定する因子は、誘電率、キャリア移動度、電圧、および電圧が印加される間隔であり、キャリア密度は関係ない。すなわち、キャリアを持たない絶縁体である有機材料であっても、電圧が印加される間隔  $d$  を十分薄くし、キャリア移動度  $\mu$  が大きい材料を選ぶことにより、キャリアを注入して電流を流すことができるのである。

【 0 0 1 5 】

この手段を用いた場合、その電流量は、通常の半導体かそれ以上のレベルにまで到達できるため、キャリア移動度  $\mu$  が大きい有機材料、言い換えれば潜在的にキャリアを輸送できる有機材料は有機半導体と呼ぶことができる。

## 【 0 0 1 6 】

ところで、このような S C L C を利用した素子の中でも特に、機能性有機材料の光物性・電気物性の両方を活かしたフォトエレクトロニクスデバイスとして、有機エレクトロルミネッセント素子（以下、「有機 E L 素子」と記す）が近年めざましい発展を見せている。

## 【 0 0 1 7 】

有機 E L 素子の最も基本的な構造は、1987年に C. W. Tang 等によって報告されている（文献 2 : C. W. Tang and S. A. Vanslyke, "Organic electroluminescent diodes", Applied Physics Letters, Vol. 51, No. 12, 913-915 (1987)）。文献 2 で報告されている素子は、ホール輸送性の有機化合物と電子輸送性の有機化合物とを積層させた合計約 100 nm 程度の有機薄膜を電極で挟んだダイオード素子の一種であり、電子輸送性の化合物として発光性の材料（蛍光材料）を用いている。このような素子に電圧を印加することにより、発光ダイオードのように発光を取り出すことができる。

## 【 0 0 1 8 】

その発光機構は、電極で挟んだ有機薄膜に電圧を加えることにより、電極から注入されたホールおよび電子が有機薄膜中で再結合して励起状態の分子（以下、「分子励起子」と記す）を形成し、その分子励起子が基底状態に戻る際に光が放出されると考えられている。

## 【 0 0 1 9 】

なお、有機化合物が形成する分子励起子の種類としては一重項励起状態と三重項励起状態が可能であり、基底状態は通常一重項状態であるため、一重項励起状態からの発光は蛍光、三重項励起状態からの発光は燐光と呼ばれる。本明細書中においては、はどちらの励起状態が発光に寄与する場合も含むこととする。

## 【 0 0 2 0 】

このような有機 E L 素子において、通常、有機薄膜は 100 ~ 200 nm 程度の薄膜で形成される。また、有機 E L 素子は、有機薄膜そのものが光を放出する自発光型の素子であるため、従来の液晶ディスプレイに用いられているようなバッ



クライトも必要ない。したがって、有機 E L 素子は極めて薄型軽量に作製できることが大きな利点である。

【 0 0 2 1 】

また、例えば 1 0 0 ~ 2 0 0 n m 程度の有機薄膜において、キャリアを注入してから再結合に至るまでの時間は、有機薄膜のキャリア移動度を考えると数十ナノ秒程度であり、キャリアの再結合から発光までの過程を含めてもマイクロ秒オーダー以内で発光に至る。したがって、非常に応答速度が速いことも特長の一つである。

【 0 0 2 2 】

こういった薄型軽量・高速応答性などの特性から、有機 E L 素子は次世代のフラットパネルディスプレイ素子として注目されている。また、自発光型であり視野角が広いことから、視認性も比較的良好であり、携帯機器の表示画面に用いる素子として有効と考えられている。

【 0 0 2 3 】

上述の通り、有機 E L 素子是有機半導体に S C L C を流すことを利用したデバイスであるが、S C L C が流れることによってその有機半導体の機能の劣化は促進される。有機 E L 素子においては、初期輝度にほぼ反比例、言い換えれば流す電流の量に反比例する形で素子寿命（発光輝度の半減期）が悪くなることが知られている（文献 3：佐藤佳晴、「応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 会誌」、V o l . 1 1, N o . 1, ( 2 0 0 0 )、8 6 - 9 9）。

【 0 0 2 4 】

逆に言えば、有機 E L 素子の電流効率（流した電流に対して生じる輝度）を向上させることにより、ある輝度を達成するために必要な電流量を小さくすることができるため、このような劣化も小さくなると考えられる。したがって、消費電力の観点はもちろんのこと、素子寿命の観点からも、電流効率は重要なファクターであると言える。

【 0 0 2 5 】

しかしながら、有機 E L 素子はその電流効率にも問題を抱えている。有機 E L 素子の発光機構は先に述べた通り、注入されたホールと電子が再結合することで光

に変換される。従って理論的には、一個のホールおよび一個の電子の再結合から、最大で一個のフォトンを取り出すことができることになり、複数のフォトンを取り出すことはできない。つまり、内部量子効率（注入されたキャリアの数に対して放出されるフォトン数）は最大で1である。

#### 【0026】

しかしながら現実的には、内部量子効率を1に近づけることさえ困難である。例えば発光体として蛍光材料を用いた有機EL素子の場合、一重項励起状態 ( $S^*$ ) と三重項励起状態 ( $T^*$ ) の統計的な生成比率が  $S^* : T^* = 1 : 3$  であると考えられているため、その内部量子効率の理論的限界は0.25となる（文献4：筒井哲夫、「応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会・第3回講習会テキスト」、P. 31（1993））。さらに、その蛍光材料の蛍光量子収率  $\phi_f$  が1でない限り、内部量子効率は0.25よりもさらに下がる。

#### 【0027】

近年は、燐光材料を用いることで三重項励起状態からの発光を利用し、内部量子効率の理論的限界を0.75～1に近づけようという試みがなされており、実際に蛍光材料を超える効率が達成されている。しかしながら、これも燐光材料の燐光量子収率  $\phi_p$  が高い材料を用いなければならないため、材料の選択幅がどうしても限られてしまう。室温で燐光を放出できる有機化合物が、極めてまれなためである。

#### 【0028】

そこで、デバイスの電流効率の悪さを克服する方法として、近年、電荷発生層の概念が報告された（文献5：城戸淳二、遠藤潤、仲田壮志、森浩一、横井啓、松本敏男、「電荷発生層を有する高量子効率有機EL素子」、第49回応用物理学会関係連合講演会 講演予稿集（2002. 3. ）、p. 1308、27 p-YL-3）。

#### 【0029】

電荷発生層の概念は、図6のように説明される。図6は、陽極、第1の電界発光層、電荷発生層、第2の電界発光層、陰極を順次積層した文献5の有機EL素子の模式図である。なお、電界発光層（以下、「EL層」と記す）とは、電界発光

可能な、あるいはキャリア注入により発光可能な有機化合物を含む層である。また、電荷発生層は外部回路と接続しておらず、フローティング電極となっている。

#### 【0030】

##### 【発明が解決しようとする課題】

このような有機EL素子において、陽極と陰極との間に電圧Vを印加した場合、電荷発生層から第1のEL層に対しては電子が、電荷発生層から第2のEL層に対してはホールが、それぞれ注入される。外部回路から見れば、陽極から陰極に向かってホールが、陰極から陽極に向かって電子が流れている（図6（a））わけだが、電荷発生層から電子とホールの両方が逆方向へ向けて流れ出ている現象も生じている（図6（b））ため、第1のEL層および第2のEL層の両方でキャリアの再結合が起こり、発光に至る。この時、電流Iが流れているとすると、第1のEL層および第2のEL層共に、電流Iに対応する分のフォトンを放出することができるので、一層だけの有機EL素子に比べ、同じ電流で二倍の量の光を放出できるというメリットがある（ただし、電圧はその分、一層だけの有機EL素子に比べて二倍以上必要となる）。

#### 【0031】

このような電荷発生層を導入した有機EL素子は、何層ものEL層を積層することにより、電流効率を何倍にも向上させることができる（ただし、電圧はその分、何倍も必要となる）。したがって、理論上における電流効率の向上はもちろんのこと、素子寿命に関しても大きな向上が期待される。

#### 【0032】

しかしながら、電荷発生層を用いてより電流効率を向上させようとするれば、何層ものEL層を積層せねばならず、作業が繁雑であるため部分的にはピンホールのような欠陥が生じる可能性が高くなる。したがって、素子間ばらつきや、ひいては素子の短絡のような不良が生じやすい。

#### 【0033】

また、何層ものEL層を積層するということは、その分だけ素子作製に時間を要することになるため、量産を考慮するとスループットに大きな影響を与えること

になる。この事実は、コストの上昇にもつながってしまう。

【 0 0 3 4 】

つまり、従来の電荷発生層を利用した有機 E L 素子においては、電流効率は向上するものの、素子の歩留まりやコストに問題が生じてくる。

【 0 0 3 5 】

以上のことから、本発明では、従来の有機 E L 素子の構成に新規な概念を導入することで、電流効率を向上させると同時に、歩留まりも良く低コストな有機 E L 素子を提供することを課題とする。

【 0 0 3 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、キャリアを有する導電体（あるいは半導体）の分散微粒子（以下、「導電性微粒子」と記す）と、SCLCを利用して導電性および発光性を発現させる有機半導体とを組み合わせることにより、上記課題を解決できる手段を考案した。その最も基本的な構成を図 1 に示す。

【 0 0 3 7 】

図 1（a）は、第 1 の電極 1 0 1 および第 2 の電極 1 0 2、電界発光層（以下、単に「E L 層」と記す）1 0 3、導電性微粒子 1 0 4、を有する有機 E L 素子であり、E L 層 1 0 3 中に導電性微粒子 1 0 4 が分散されている。なお、E L 層 1 0 3 とは、電界を印加することで発光を呈する有機化合物を含む層のことである。

【 0 0 3 8 】

ここで重要なことは、導電性微粒子 1 0 4 は、E L 層 1 0 3 に対し、ほぼオーミックに接続できるような材料とすることである。言い換えれば、導電性微粒子 1 0 4 と E L 層 1 0 3 の材料との間の障壁をなくすか、あるいは極めて小さくするということである。

【 0 0 3 9 】

このような構成とすることにより、分散されている導電性微粒子からホールおよび電子の両方が容易に注入される。その様子を図 1（b）に示す。導電性微粒子のうちの一つ 1 0 4' に関して図示したように、電圧の印加により、導電性微粒子から E L 層に電子とホールの両方が逆方向に注入される（この現象は当然、他

の導電性微粒子においても同様に発生している)。同時に、第 1 の電極 1 0 1 ( 図 1 ( b ) では陽極) からホールが、第 2 の電極 1 0 2 ( 図 1 ( b ) では陰極) から電子が注入されるため、素子全体として電流が流れることになる。すなわち、現象としては電荷発生層と同様の概念であるが、層ではなく微粒子としたことが特徴である。

## 【 0 0 4 0 】

このような本発明の基本構造を適用すれば、電荷発生層を用いた文献 5 の有機 E L 素子と同様に、駆動電圧は通常の素子よりも上昇してしまうものの電流効率はその分向上させることができる。しかも、E L 層中に短絡しない程度に(すなわち均一に)導電性微粒子が分散している構造を形成すればよいため、何層も積層するという煩雑な操作を省くことができる。したがって、従来の電荷発生層を用いた文献 5 の有機 E L 素子に比べて作成が容易となる。

## 【 0 0 4 1 】

そこで本発明では、第 1 の電極と第 2 の電極との間に、電圧を印加することで発光を呈する有機化合物を含む電界発光層を設けた有機エレクトロルミネッセント素子において、前記電界発光層中に導電性微粒子が分散されていることを特徴とする。

## 【 0 0 4 2 】

また、図 1 に示した素子の場合、部分的に導電性微粒子 1 0 5 が不均一になり、絶縁破壊等による短絡の危険性もある。そこで、図 2 ( a ) に示すように、第 1 の電極 2 0 1 および第 2 の電極 2 0 2、E L 層 2 0 3、導電性微粒子 2 0 4、を有する有機 E L 素子であって、E L 層 2 0 3 中に導電性微粒子 2 0 4 が分散されており、かつ、第 1 の電極 2 0 1 と E L 層 2 0 3 との間、および第 2 の電極 2 0 2 と E L 層 2 0 3 との間には、それぞれ絶縁層 2 0 5 a および 2 0 5 b を設けた有機 E L 素子の構造が好ましい。このような構造とすることで、素子の短絡が防止されやすくなると同時に、絶縁層 2 0 5 a および 2 0 5 b の存在により漏れ電流の発生も防ぎ、効率の向上も見込まれる。

## 【 0 0 4 3 】

したがって本発明では、第 1 の電極と第 2 の電極との間に、電圧を印加すること

で発光を呈する有機化合物を含む電界発光層を設けた有機エレクトロルミネッセント素子において、前記電界発光層中に導電性微粒子が分散されており、かつ、前記第 1 の電極と前記電界発光層との間、および前記第 2 の電極と前記電界発光層との間に、それぞれ絶縁層を設けたことを特徴とする。

## 【 0 0 4 4 】

さらに好ましい構成としては、図 2 ( a ) に示した本発明の有機 E L 素子において、絶縁層 2 0 5 a および 2 0 5 b の厚さを十分に厚くし、第 1 の電極 2 0 1 および第 2 の電極 2 0 2 からキャリアが注入されないように設計することである。この場合、外部からのキャリア注入はできず、キャリアの注入源（発生源）が E L 層 2 0 3 内部にしか存在しない（すなわち、導電性微粒子 2 0 4 からしかキャリアが注入されない）ため、交流駆動で動作させることになる（図 2 ( b ) ）。この手法は、素子の短絡を極めて効果的に防ぐことができ、特に歩留まりや駆動安定性に優れた素子を提供できる。

## 【 0 0 4 5 】

したがって本発明では、第 1 の電極と第 2 の電極との間に、電圧を印加することで発光を呈する有機化合物を含む電界発光層を設けた有機エレクトロルミネッセント素子において、前記電界発光層中に導電性微粒子が分散されており、かつ、前記第 1 の電極と前記電界発光層との間、および前記第 2 の電極と前記電界発光層との間に、それぞれ絶縁層が設けられており、なおかつ、交流駆動で動作することを特徴とする。

## 【 0 0 4 6 】

ところで、本発明の有機 E L 素子においては、図 1、図 2 いずれの構成にもかかわらず、E L 層を単層構造（すなわちバイポーラ性の層）で構成することが、作製上の簡便さから好ましい。また、図 2 ( b ) のような構成で交流駆動させる場合は特に、バイポーラ性の層であることが好ましい。

## 【 0 0 4 7 】

E L 層をバイポーラ性の層とする手法としては、電子輸送性の有機化合物とホール輸送性の有機化合物とを混合して E L 層を形成する手法がある。また、 $\pi$  共役系ないしは  $\sigma$  共役系を有し、かつバイポーラ性である高分子化合物を使用する手

法がある。特に後者の方は、導電性微粒子と同時に湿式塗布することで容易にEL層が形成できる利点があり、成膜の簡便さにおいて有効である。

#### 【0048】

なお、以上で述べたような全ての導電性微粒子の材料としては、キャリアを注入できればよいため、抵抗率の低い材料を使用する必要はなく、ある程度のキャリアを有していればよい。したがって、導電性微粒子は、導電率が $10^{-10} \text{ S/m}$ 以上の材料を含んでいればよい。

#### 【0049】

また、導電性微粒子は、湿式塗布時にEL層構成物質と同時に塗布する手法が、成膜プロセス上最も簡便である。その手法に好適な材料としては、平均径が $2 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ の金属微粒子や無機半導体微粒子を用いればよい。金属微粒子としては、金や銀を組成として有する微粒子が有用である。また、無機半導体微粒子としては、 $\text{CdS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{CuI}$ 、 $\text{ITO}$ などが有用である。さらに、これらの微粒子を安定化するため、表面が有機化合物で被覆されたものを用いてもよい。これらとは別に、カーボン微粒子や界面活性剤で表面処理したカーボン微粒子、あるいはカーボンナノチューブやフラーレンを用いることも有効である。

#### 【0050】

##### 【発明の実施の形態】

以下では、本発明の実施形態について、動作原理および具体的な構成例を挙げて詳細に説明する。なお、有機EL素子は、発光を取り出すためにどちらかの電極の一方が透明であれば良い。したがって、基板上に透明な電極を形成し、基板側から光を取り出す従来の素子構造だけではなく、実際は、基板とは逆側から光を取り出す構造や、電極の両側から光を取り出す構造も適用可能である。

#### 【0051】

まず、図1に示した本発明の有機EL素子の動作機構について、図3および図4を用いて説明する。図3(a)は通常の有機EL素子であり、陽極301と陰極302の間にEL層303を挟んだ素子構造である。この有機EL素子が、Vの電圧印加により電流密度Jの電流が流れ、Jに対応する輝度Lで発光するものと

する。この時、 $J$ はSCLCであり、EL層303の材料を一通りに決めたとき、膜厚 $d$ と電圧 $V$ のみで決定される因子である（上述式（1）参照）。

#### 【0052】

図3（b）は、文献5で述べられた電荷発生層を有する素子の一例であり、EL層（303a～303c）を3層積層したものである。電荷発生層304aおよび304bを挟み、3倍の電圧 $3V$ を印加することにより、膜厚 $d$ の各EL層にはそれぞれ $V$ の電圧が印加されることになるため、素子全体としては電流密度 $J$ の電流が流れる。そして、各EL層は電流密度 $J$ に対応する輝度 $L$ で発光するため、合計 $3L$ の輝度で光る有機EL素子が得られる。

#### 【0053】

ここで、例えば図3（b）の電荷発生層304aおよび304bをより薄くしていくと、最終的には層（膜）を形成することができず、図3（c）のようにクラスタ状の電荷発生領域305aおよび305bを形成することになる。この場合でも、クラスタ状の電荷発生領域を、電荷発生層304aおよび304bと同様の材料で形成すれば、図3（b）と同様の有機EL素子が得られると考えられる。

#### 【0054】

この図3（c）の構造において、クラスタ状の電荷発生領域305aおよび305bをEL層全体に平均的に分散させたものが、本発明の有機EL素子である。図4にその動作の模式図を示した。なお、図4では図1の符号を引用する。

#### 【0055】

図4に示したとおり、導電性微粒子104が $d$ 程度の間隔（図中「 $\sim d$ 」）で概ね均一に分散されていれば、図3（c）で示した基本原理に従い、 $V$ よりも大きな電圧 $V'$ を印加することにより、発光が得られる程度の十分な電流密度 $J$ の電流を流すことができる。この時、素子の膜厚 $D$ は無論、通常の有機EL素子の膜厚レベル（ $d$ 程度）よりも厚くすることができる。しかも、従来の電荷発生層を用いた有機EL素子と異なり、何層も積層する必要がなく、単層の有機EL素子に導電性微粒子を分散させるだけの簡便な構成で作製することもできる。

#### 【0056】



また、図 2 (a) で示した本発明の有機 EL 素子は、絶縁層 2 0 5 a および 2 0 5 b がキャリアを注入できる程度に薄ければ、図 4 に示した動作原理と全く同様に動作する。さらに、絶縁層 2 0 5 a および 2 0 5 b を十分に厚くし、第 1 の電極 2 0 1 や第 2 の電極 2 0 2 からキャリアが注入されないような設計をしても、交流駆動することによって発光を得ることができる (図 2 (b) の素子)。そして、このような素子が最も効果的に素子の短絡のような不良を防ぐことができる。図 2 (b) の素子の動作原理を図 5 にて説明する。

## 【 0 0 5 7 】

図 5 は図 2 (b) に示した有機 EL 素子の第 1 電極 2 0 1 および第 2 電極 2 0 2 に、交流電源を取り付けた本発明の有機 EL 素子である。なお、図 2 の符号を引用する。またここでは、EL 層 2 0 3 としてバイポーラ性の発光体を用いているものとする。また、第 1 の電極の電位を  $V_1$ 、第 2 の電極の電位を  $V_2$  とする。

## 【 0 0 5 8 】

この素子に交流電圧を印加した場合、まず  $V_1 > V_2$  のバイアスが印加された瞬間は、各導電性微粒子 2 0 4 から第 1 の電極 1 0 1 の方向へ電子が、第 2 の電極 1 0 2 の方向へ向けてホールが、それぞれ電界発光膜 1 0 3 に注入される (図 5 (a))。この時、EL 層 2 0 4 中の比較的中央領域 (例えば 5 0 1) においては、電子とホールが再結合して発光に至ることができるが、一部の電子あるいはホールは、再結合することなく電極の方に向かって流れる (例えば 5 0 2 や 5 0 3)。

## 【 0 0 5 9 】

一方、絶縁層 2 0 5 a および 2 0 5 b が存在するため、第 1 の電極 2 0 1 や第 2 の電極 2 0 2 から EL 層 2 0 3 にキャリアが注入されることはない。その結果、一部の電子あるいはホールは、絶縁層 2 0 5 a と EL 層 2 0 3 との界面、あるいは絶縁層 2 0 5 b と EL 層 2 0 3 との界面に蓄積されることになる (図 5 (b))。

## 【 0 0 6 0 】

印加している電圧は交流バイアスなので、次の瞬間には  $V_1 < V_2$  の電圧が素子に印加される。この時、図示はしていないが各導電性微粒子 2 0 4 からは、図 5 (

a) の時とは逆向きにキャリアが注入される。一方、図 5 (b) で蓄積されたキャリアも、先程までと反対方向に向けて流れる (図 5 (c))。その結果、蓄積されたキャリアは再結合に寄与することができる。

#### 【 0 0 6 1 】

この有機 EL 素子が図 1 に示した素子と異なる点は、絶縁層 2 0 5 a および 2 0 5 b が存在しているため、外部電極からキャリアが注入されず、キャリアの注入は全て内部に埋め込まれた導電性微粒子 2 0 4 からなされている点である。つまり、見かけ上の交流電流しか流れない (見かけ上はあたかも真性 EL のような挙動を示す)。このことにより、素子の短絡等を容易に防ぐことができ、極めて有用である。

#### 【 0 0 6 2 】

なお、本発明の素子は、絶縁層 2 0 5 a および 2 0 5 b の存在により漏れ電流が生じることはない。したがって、効率の向上がより見込まれることも特長の一つである。

#### 【 0 0 6 3 】

以上では、本発明の基本的な動作原理を述べた。以下では、本発明に用いる導電性微粒子の構成材料として好ましいものや、EL 層の構成材料として好ましいものを列挙する。ただし、本発明はこれらに限定されない。

#### 【 0 0 6 4 】

導電性微粒子の例としては、金微粒子、アルカンチオールなどのチオール基を有する有機化合物で被覆した金コロイド微粒子、銀微粒子、白金微粒子、両親媒性有機化合物で保護した金属微粒子、ITO 微粒子、シランカップリング剤で被覆した ITO 微粒子、CdS、CdSe、ZnO、ZnS、CuI などの無機半導体微粒子、カーボン微粒子、界面活性剤で処理したカーボン微粒子、カーボンナノチューブ、フラーレンなどがある。

#### 【 0 0 6 5 】

次に、以下では、電界発光層の構成を例示する。電界発光層の構造としては、一般的に利用されている有機 EL 素子構成材料を利用すればよい。ただし、交流バイアスで動作させることを考慮すると、バイポーラ性の電界発光層を形成すること

が好ましい。

【 0 0 6 6 】

バイポーラ性の電界発光層を得る手法としては、一つにはホール輸送材料と電子輸送材料とを混合し、バイポーラ性の層を形成することである。ホール輸送性材料としては、芳香族アミン系（すなわち、ベンゼン環-窒素の結合を有するもの）の化合物が広く用いられており、4, 4'-ビス（ジフェニルアミノ）-ビフェニル（略称：TAD）や、その誘導体である4, 4'-ビス[N-（3-メチルフェニル）-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル（略称：TPD）、4, 4'-ビス[N-（1-ナフチル）-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル（略称： $\alpha$ -NPD）がある。4, 4', 4''-トリス（N, N-ジフェニル-アミノ）-トリフェニルアミン（略称：TDATA）、4, 4', 4''-トリス[N-（3-メチルフェニル）-N-フェニル-アミノ]-トリフェニルアミン（略称：MTDATA）などのスターバースト型芳香族アミン化合物が挙げられる。また、電子輸送性材料としては、金属錯体がよく用いられ、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（略称：Alq）、トリス（4-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム（略称：Almq）、ビス（10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリナト）ベリリウム（略称：Bebq）などのキノリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有する金属錯体や、混合配位子錯体であるビス（2-メチル-8-キノリノラト）-（4-ヒドロキシ-ビフェニル）-アルミニウム（略称：BALq）などがある。また、ビス[2-（2-ヒドロキシフェニル）-ベンゾオキサゾラト]亜鉛（略称：Zn(BOX)<sub>2</sub>）、ビス[2-（2-ヒドロキシフェニル）-ベンゾチアゾラト]亜鉛（略称：Zn(BTZ)<sub>2</sub>）などのオキサゾール系、チアゾール系配位子を有する金属錯体もある。さらに、金属錯体以外にも、2-（4-ビフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾール（略称：PBD）、1, 3-ビス[5-（p-tert-ブチルフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン（略称：OXD-7）などのオキサジアゾール誘導体、3-（4-tert-ブチルフェニル）-4-フェニル-5-（4-ビフェニル）-1, 2, 4-トリアゾール（略称：TAZ）、3-（4-tert-ブチルフェニル）-4-（4-エチ

ルフェニル) - 5 - (4 - ビフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール (略称: p - EtTAZ) などのトリアゾール誘導体、バソフェナントロリン (略称: BPhen)、バソキュプロイン (略称: BCP) などのフェナントロリン誘導体が電子輸送性を有する。

#### 【0067】

また、高分子化合物を用いた EL 素子用の材料はバイポーラ性を示すものが多く、好適である。具体的には、ポリ (2, 5 - ジアルコキシ - 1, 4 - フェニレン) (略称: RO - PPP) のようなポリパラフェニレン系ポリマー、ポリ (2, 5 - ジアルコキシ - 1, 4 - フェニレンビニレン) (略称: RO - PPV) のようなポリパラフェニレンビニレン系ポリマー、ポリ (9, 9 - ジアルキルフルオレン) (略称: PDAF) のようなポリフルオレン系ポリマーがある。

#### 【0068】

第 1 の電極や第 2 の電極は、直流駆動で動作する場合、どちらか一方が陽極となり、もう一方は陰極となる。陽極の材料としては、陽極から光を取り出すのであれば、ITO (インジウム錫酸化物) や IZO (インジウム亜鉛酸化物) などの透明導電性無機化合物がよく用いられる。金などの超薄膜も可能である。非透明でよい場合 (陰極側から光を取り出す場合) は、光を透過しないものの仕事関数がある程度大きい金属・合金や導電体を用いてもよく、W、Ti、TiN などが挙げられる。陰極は、通常仕事関数の小さい金属あるいは合金が用いられ、アルカリ金属やアルカリ土類金属、あるいは希土類金属が用いられ、それら金属元素を含む合金なども利用される。例としては、Mg : Ag 合金、Al : Li 合金、Ba、Ca、Yb、Er などが利用できる。また、陰極から光を取り出す場合は、これら金属・合金の超薄膜を適用すればよい。

#### 【0069】

なお、絶縁層を厚くして交流で動作させる場合は、第 1 の電極や第 2 の電極としては、通常の導体であれば何でもよく、アルミニウムやクロム、チタン等がある。ただし、少なくとも一方が透光性を有する必要があるため、ITO などの透明導電膜を少なくとも一方に用いることが好ましい。

#### 【0070】

また、絶縁層としては酸化アルミニウムやフッ化カルシウム等の無機絶縁体や、ポリパラキシリレンのような絶縁性有機材料が適用できるが、光を取り出す側の絶縁層は少なくとも透光性を有する必要がある。

## 【 0 0 7 1 】

## 【実施例】

## 〔実施例 1〕

本実施例では、湿式塗布を利用して作製する図 1 の有機 EL 素子を、具体的に例示する。まず、第 1 電極として ITO を 100 nm 程度成膜したガラス基板上に、ポリエチレンジオキシチオフェン／ポリスチレンスルホン酸（略称：PEDOT／PSS）の水溶液をスピンコートにて塗布し、50 nm の正孔注入層を成膜する。

## 【 0 0 7 2 】

次に、ポリ〔2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキソキシ)-1,4-フェニレンビニレン〕（略称：MEH-PPV）と、アルキルチオールで安定化した平均径 5 nm の金微粒子とを、トルエン溶液中で混合し、超音波を当てて十分に分散した溶液を準備する。この溶液を、上記の正孔注入層上にスピンコートにて塗布し、300 nm の電界発光層とする。

## 【 0 0 7 3 】

最後に、第 2 の電極として Al : Li 合金を 100 nm 蒸着し、本発明の有機 EL 素子が得られる。本素子は、ITO 電極を陽極とする直流駆動で発光するが、交流電圧駆動でも発光が得られる。

## 【 0 0 7 4 】

## 〔実施例 2〕

本実施例では、図 2 の有機 EL 素子を、具体的に例示する。まず、第 1 電極として ITO を 100 nm 程度成膜したガラス基板に、絶縁層として、ポリビニルフェノールをスピンコートにて 200 nm 成膜する。なお、溶媒としてはイソプロパノールを用いればよい。

## 【 0 0 7 5 】

次に、バインダーとしてのポリカーボネートが 50 wt %、正孔輸送材料として

のTPDが29wt%、電子輸送材料としての2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール(略称:BND)が20wt%、発光色素としてのクマリン6が1.0wt%となるようにトルエン溶液を調製する。このトルエン溶液に、アルカンチオールで安定化した金微粒子(平均径5nm)のトルエン溶液をさらに混合したあと、上記の絶縁層上にスピンコートし、300nmの電界発光層とする。

## 【0076】

さらに絶縁層として、ポリビニルフェノールをスピンコートにて200nm成膜する。最後に、電極としてアルミニウムを200nm蒸着し、本発明の有機EL素子が得られる。本素子は、交流駆動することにより発光する。

## 【0077】

## 〔実施例3〕

本実施例では塗布法を利用し、発光色素と金微粒子を含むポリマー複合膜を用いて、蒸着を一切用いない張り合わせ法で作製する本発明の有機EL素子を具体的に例示する。

## 【0078】

まず、第1の電極であるITOが100nm程度成膜されたプラスチック基板(ポリエステル基板やポリイミド基板など)に、絶縁層としてポリビニルフェノールをスピンコートにて200nm成膜する。溶媒としてはイソプロパノールを用いる。

## 【0079】

次に、バインダーとしてのポリカーボネートが50wt%、正孔輸送材料としてのTPDが29wt%、電子輸送材料としての2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール(略称:BND)が20wt%、発光色素としてのクマリン6が1.0wt%となるようにトルエン溶液を調製する。このトルエン溶液に、アルカンチオールで安定化した金微粒子(平均径5nm)のトルエン溶液をさらに混合したあと、上記の絶縁層上にスピンコートし、300nmの電界発光層とする。なお以下では、ここまで成膜された基板を「第1基板」と記す。

【 0 0 8 0 】

以上とは別に、第 1 基板と全く同様の操作で、プラスチック基板／ITO／絶縁層／電界発光層の構成を成膜した基板を用意する。以下では、この基板を「第 2 基板」と記す。そして、先に用意した第 1 基板の周辺部に、 $1.0\mu\text{m}$ の厚さに相当するスペーサーフィルムを配置し、第 2 基板を電界発光層が内側になるようにして張り合わせる。

【 0 0 8 1 】

張り合わせたフィルム状の基板を、ホットプレートの上のステンレス板上に置き、さらにステンレス板を載せて加重を加える。この状態のまま、 $80^{\circ}\text{C}$ まで加熱する。そして、加重を加えたまま冷却してからフィルム状の基板を取り出し、両側の ITO 電極（すなわち第 1 の電極と第 2 の電極）にリード線を取り付け、本発明の有機 EL 素子を完成する。本素子は、交流駆動することにより発光する。

【 0 0 8 2 】

【発明の効果】

本発明を実施することにより、電流効率を向上させると同時に、歩留まりも良く低コストな有機 EL 素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の基本的構成を示す図。

【図 2】 本発明の基本的構成を示す図。

【図 3】 電荷発生層の概念を示す図。

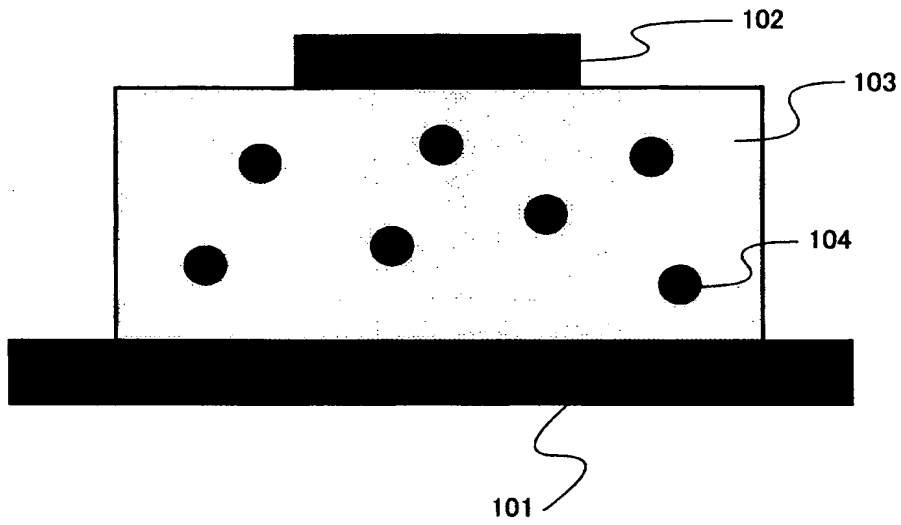
【図 4】 本発明の動作原理を示す図。

【図 5】 本発明の動作原理を示す図。

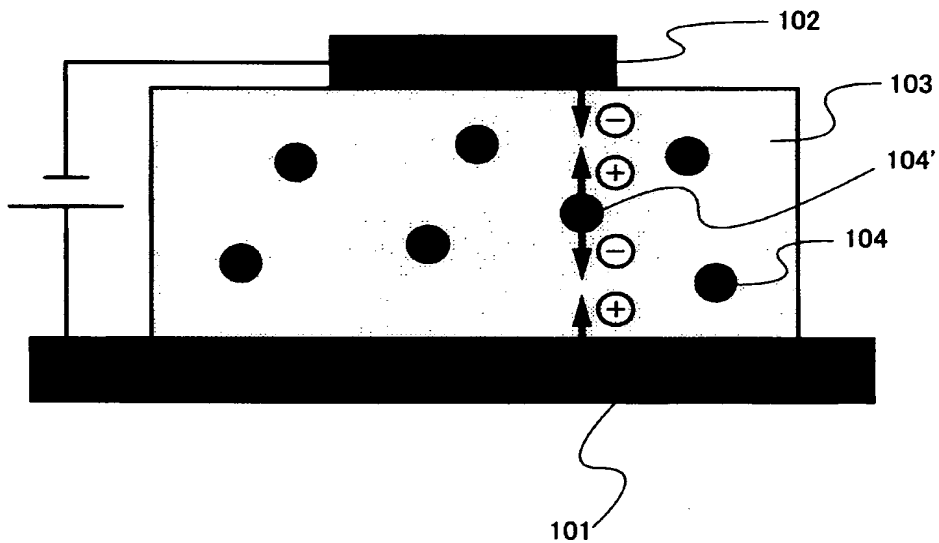
【図 6】 従来の電荷発生層を用いた有機 EL 素子を示す図。

【書類名】 図面

【図 1】



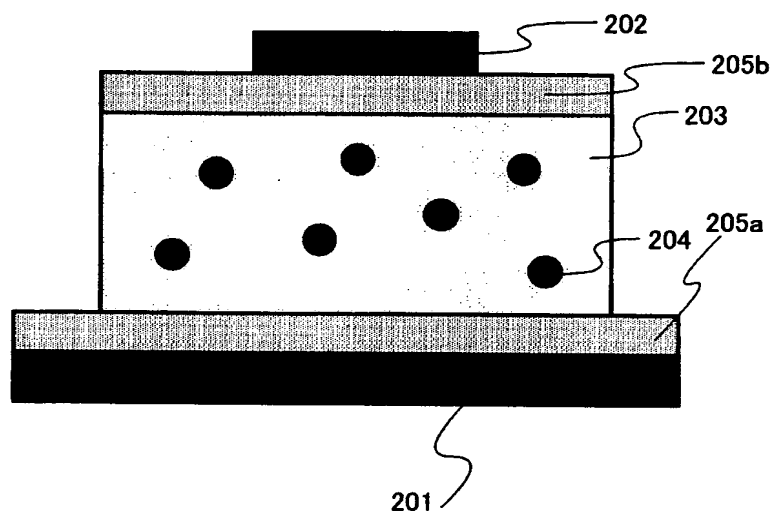
(a)



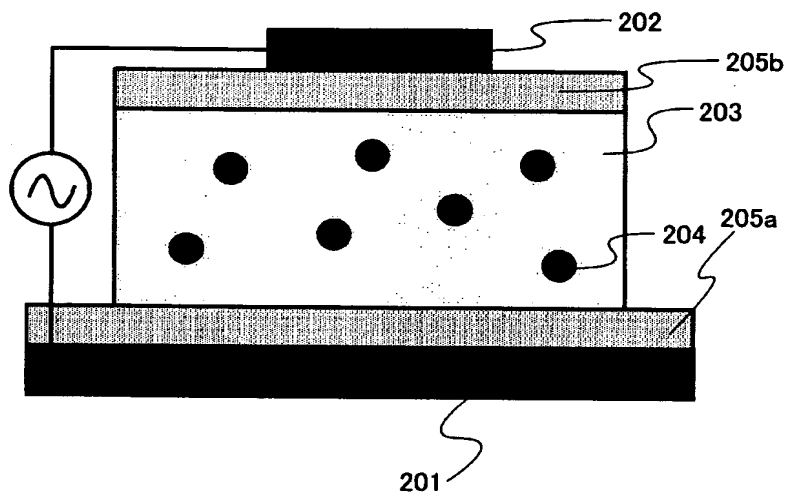
(b)



【図 2】

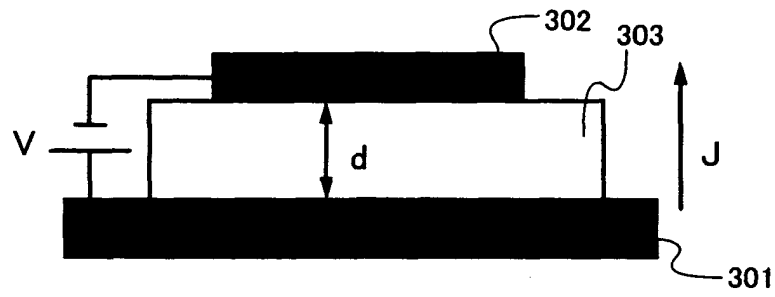


(a)

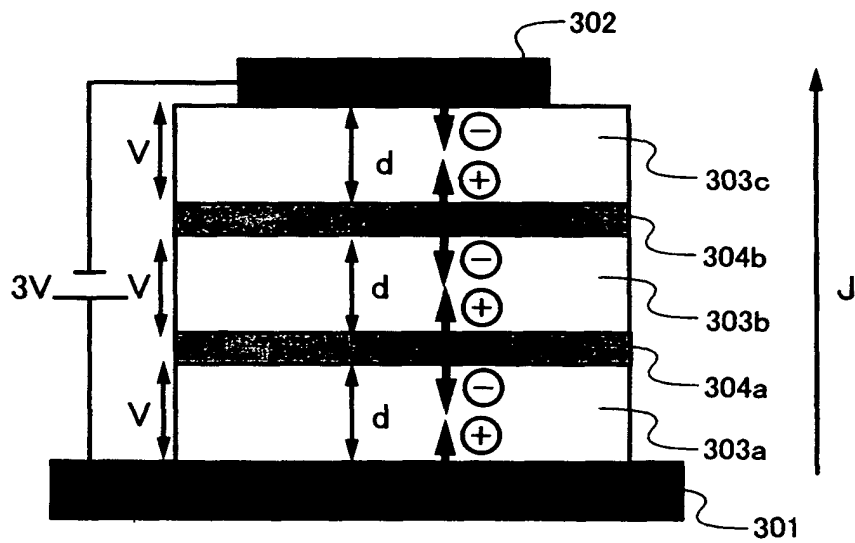


(b)

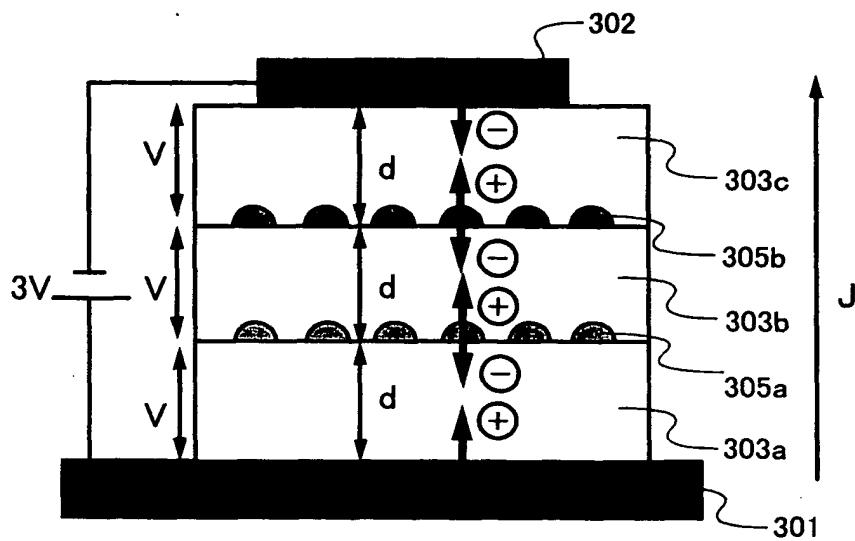
【図 3】



(a)

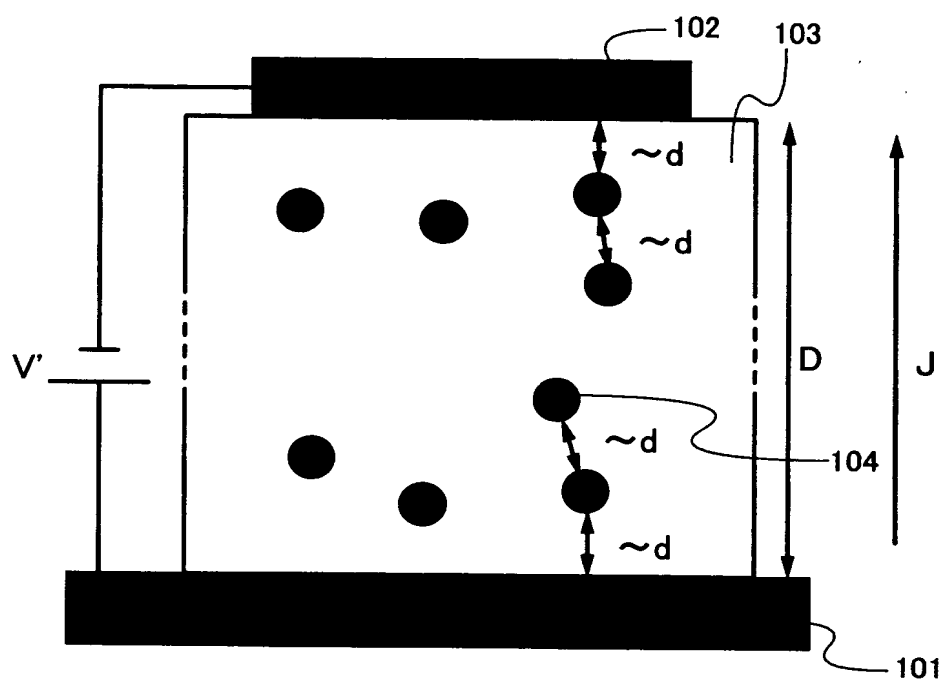


(b)

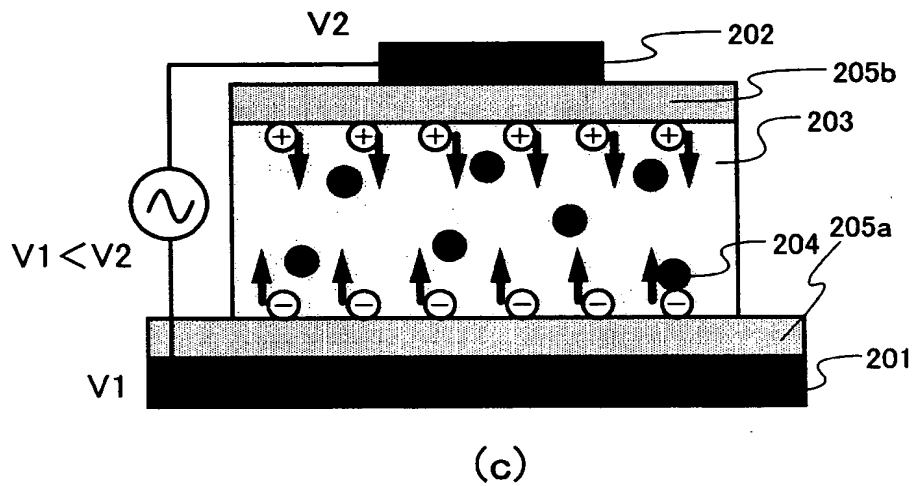
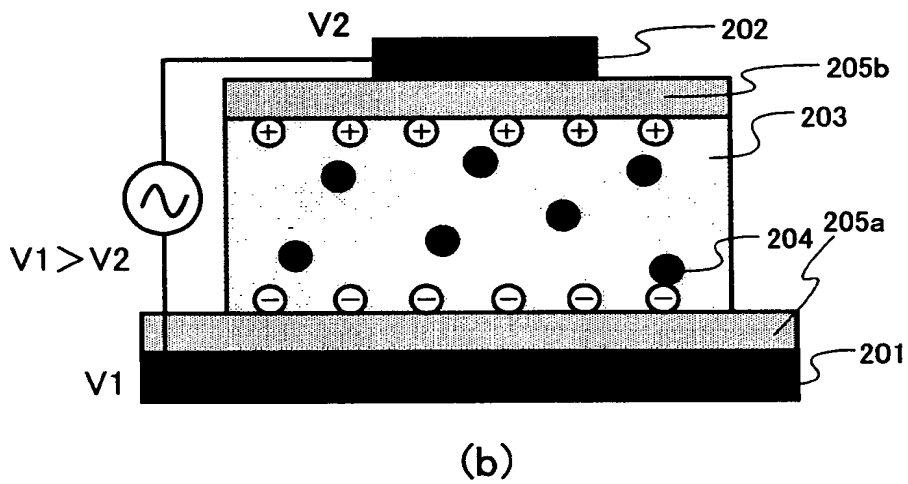
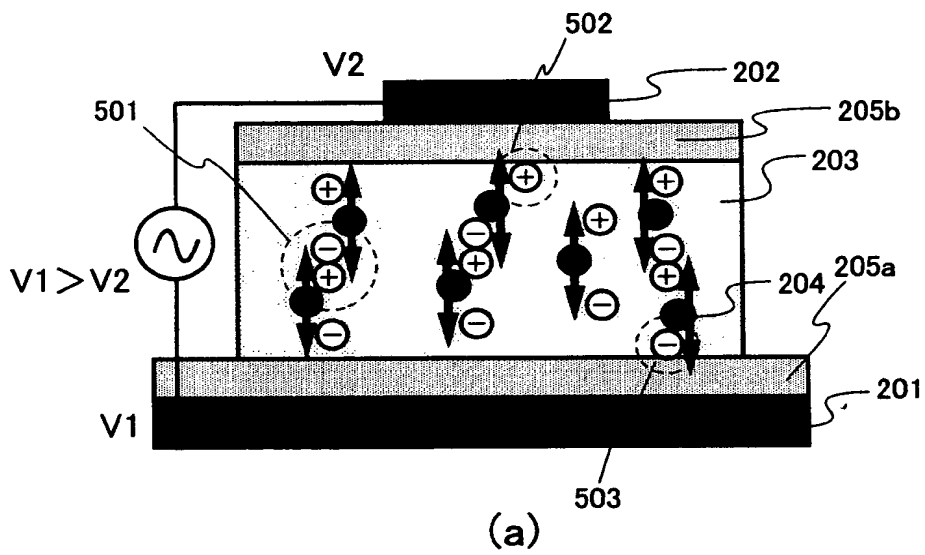


(c)

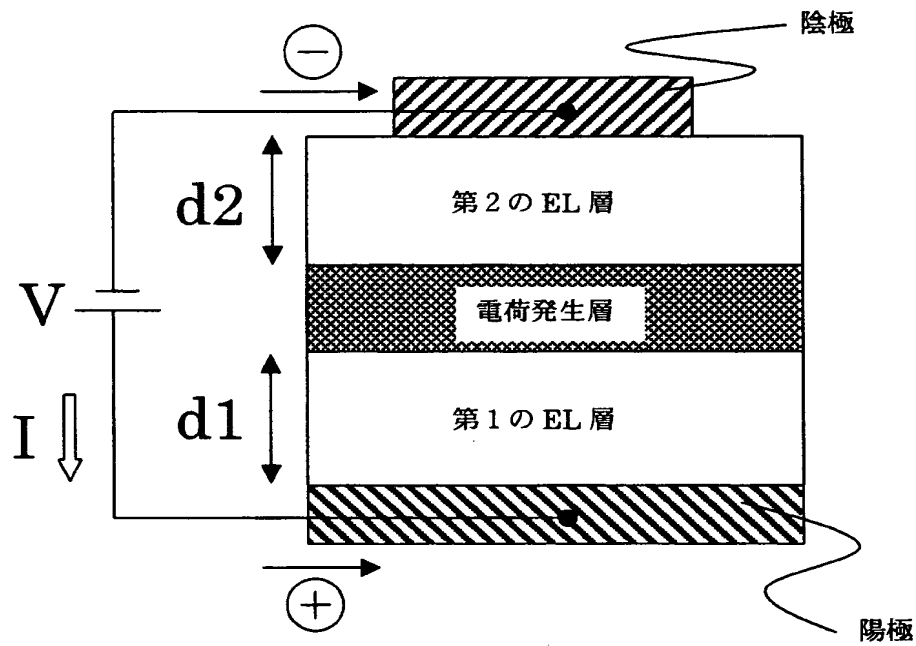
【図 4】



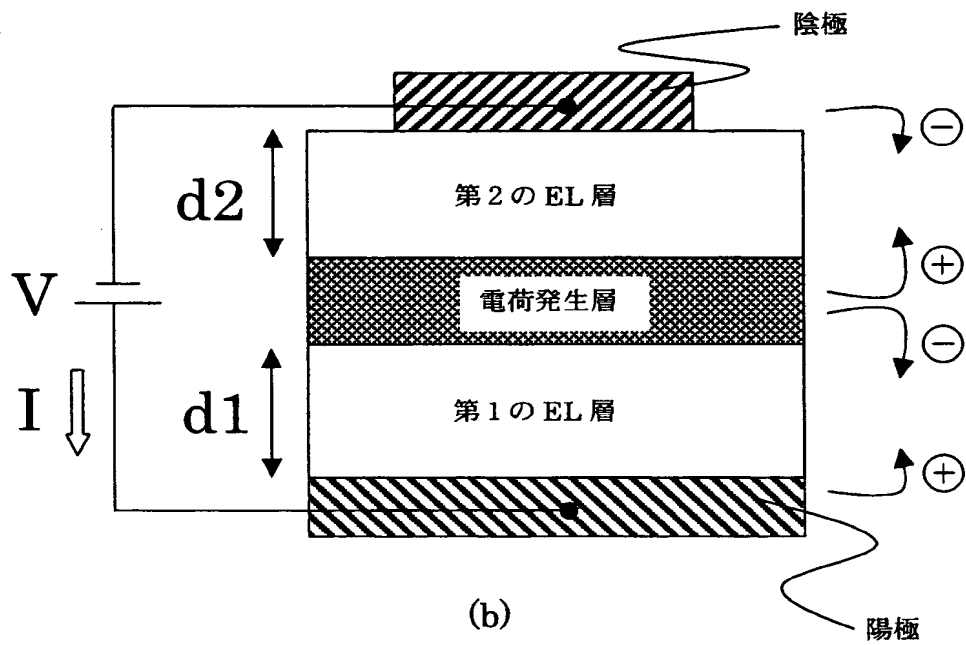
【図 5】



【図 6】



(a)



(b)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の有機EL素子の構成に新規な概念を導入することで、電流効率を向上させると同時に、歩留まりも良く低コストな有機EL素子を提供する。

【解決手段】 第1の電極101および第2の電極102、電界発光層103、導電性微粒子104、を有する有機EL素子であって、EL層103中に導電性微粒子104が分散されている有機EL素子を用いる。導電性微粒子が従来の電荷発生層と同様の役割を果たすため、電流効率が向上する。また、導電性微粒子とE1層を同時に形成できるため、作製プロセスが容易であり、コスト低下に効果的である。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 5 3 8 7 8 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地
氏 名	株式会社半導体エネルギー研究所